

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-052965

(43)Date of publication of application : 23.02.2001

(51)Int.Cl.

H01G 9/038
// H01M 10/40

(21)Application number : 2000-164354

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 01.06.2000

(72)Inventor : MITA SATOKO
TAKAMUKAI YOSHINORI

(30)Priority

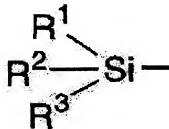
Priority number : 11157604 Priority date : 04.06.1999 Priority country : JP

(54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION FOR CAPACITOR, ELECTRODE, AND CAPACITOR USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a voltage resistance and charging/discharging cycle characteristics by allowing a non-aqueous electrolyte solution for a capacitor to comprise an electrolyte and an electrolyte solvent which comprises a compound comprising a specific Si-contained radical, for less generation of gas.

SOLUTION: A non-aqueous electrolyte solution for a capacitor comprises a compound which comprises an Si-contained radical shown with an equation as an electrolyte solvent. R¹, R², and R³ are a monovalent radical selected out of hydrogen atom, halogen atom, hydrocarbon radical of carbon number 1-6 such as alkyl group, and oxy-hydrocarbon radical of carbon number 1-6 such as alcoxyl. The hydrocarbon part of the hydrocarbon radical or oxy-hydrocarbon radical may be either in chain or cyclic like phenyl radical, or may be saturated or non-saturated, with a part of hydrogen atom of the hydrocarbon part allowed to be substituted with halogen atom. As the electrolyte of non-aqueous electrolyte solution, ammonium salt, phosphonium salt, or others may be used.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-52965

(P 2 0 0 1 - 5 2 9 6 5 A)

(43) 公開日 平成13年2月23日(2001.2.23)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
H01G 9/038		H01G 9/00	301 D 5H029
// H01M 10/40		H01M 10/40	A

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全11頁)

(21) 出願番号	特願2000-164354(P 2000-164354)	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成12年6月1日(2000.6.1)	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(31) 優先権主張番号	特願平11-157604	(72) 発明者	三田 聡子 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内
(32) 優先日	平成11年6月4日(1999.6.4)	(74) 代理人	100075524 弁理士 中嶋 重光 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コンデンサ用非水電解液、電極、およびそれを用いたコンデンサ

(57) 【要約】

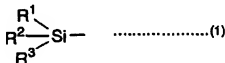
【課題】 電解液溶媒からのガス発生が少なく、耐電圧および充放電サイクル特性に優れたコンデンサ用非水電解液およびそれを用いたコンデンサの提供を目的とする。

【解決手段】 コンデンサ用非水溶媒として、一般式 (R¹, R², R³) S i - で表される S i 含有基を有する化合物を使用する。ここで、R¹, R² および R³ は、水素、ハロゲン、炭化水素基、オキシ炭化水素基等である。その化合物の例として、3-トリアルキルシリル-2-オキサゾリジノン、N-トリアルキルシリルイミダゾール、トリス(トリアルキルシリル)ホスフェート、アリルトリアルキルシラン、アルキル-N-トリアルキルシリルカーバメートを挙げることができる。これらの化合物は、炭酸エステル等の有機溶媒と共に電気二重層コンデンサの非水電解質溶媒の使用に適している。

【特許請求の範囲】

【請求項1】電解質および式(1)で表されるSi含有基を有する化合物を含む電解質溶液とからなることを特徴とするコンデンサ用非水電解液。

【化1】



(式中、R¹、R²およびR³は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6の炭化水素基、および炭素数1～6のオキシ炭化水素基からなる群から選ばれる1個の基であって、その炭化水素基またはオキシ炭化水素基の炭化水素部は鎖状であっても環状であってもよく、また炭化水素部は飽和であっても不飽和であってもよく、さらにその炭化水素部の水素原子の一部がハロゲン原子で置換されていてもよく、またR¹、R²およびR³は互いに同一であるとしても異なってもよい)

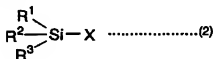
【請求項2】前記の式(1)で表されるSi含有基のR¹、R²およびR³が、炭素数1～6の飽和または不飽和の炭化水素基であることを特徴とする請求項1に記載のコンデンサ用非水電解液。

【請求項3】前記の式(1)で表されるSi含有基のR¹、R²およびR³が、炭素数1～3のアルキル基であって、かつそれらが同一であることを特徴とする請求項1に記載のコンデンサ用非水電解液。

【請求項4】前記の式(1)で表されるSi含有基のR¹、R²およびR³が、メチル基、エチル基、およびトリフロロメチル基からなる群から選ばれるいずれかの基であることを特徴とする請求項1に記載のコンデンサ用非水電解液。

【請求項5】前記の式(1)で表されるSi含有基を有する化合物が、式(2)で表され、

【化2】



ここでXは、次に記す式(3)～(14)からなる群から選ばれるいずれかの基であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のコンデンサ用非水電解液。

(a)

【化3】

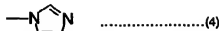


(式(3)において、水素原子の一部が炭素数1～4の飽和または不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子で置換さ

れていてもよい)

(b)

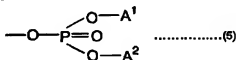
【化4】



(式(4)において、水素原子の一部が炭素数1～4の飽和または不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子で置換されていてもよい)

(c)

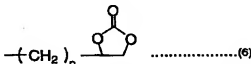
【化5】



(式(5)において、A'およびA''は、炭素数1～6の飽和または不飽和の炭化水素基または前記の式(1)で表されるSi含有基であって、互いに同一であっても異なってもよい)

(d)

【化6】



(式(6)において、環を構成する炭素原子に結合する水素原子の一部が炭素数1～4の飽和または不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子または前記の式(1)で表されるSi含有基で置換されていてもよく、nは0、1または2である)

(e)

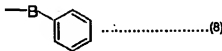
【化7】



(式(7)において、ベンゼン環を構成する炭素原子に結合する水素原子の一部が炭素数1～4の飽和または不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子または前記の式(1)で表されるSi含有基で置換されていてもよい)

(f)

【化8】



(式(8)において、Bは、-NH-、-N(CH₃)-、-CH₂-、-CO-、-S-、-SO₂-からなる群から選ばれる2個のいずれかの基であって、またベンゼン環を構成する炭素原子に結合する水素原子の一部が

3

炭素数 1~4 の飽和または不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子または前記の式 (1) で表される S i 含有基で置換されていてもよい)

(g)

$$-O-A^1 \cdots \cdots (9)$$

(式 (9) において、 A^1 は、炭素数 1~6 の 1 価の飽和または不飽和の炭化水素基または前記の式 (1) で表される S i 含有基であって、また前記の炭化水素基は鎖状であっても環状であってもよい)

(h)

$$-B-O-A^1 \cdots \cdots (10)$$

(式 (10) において、 A^1 および B は、各々式 (8)

および (9) で示した基と同じである)

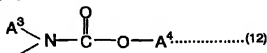
(i)

$$-D \cdots \cdots (11)$$

(式 (11) において、D は、ハロゲン原子、水素原子、炭素数 1~6 の 1 価の飽和または不飽和の炭化水素基、アセチル基、および式 (1) で表される S i 含有基からなる群から選ばれるいずれかの基であって、炭化水素基の一部の水素原子がハロゲン原子またはアルコキシ基で置換されていてもよい)

(j)

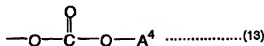
【化 9】



(式 (12) において、 A^3 は、式 (9) で示した基と同じであって、 A^4 は、炭素数 1~6 の飽和または不飽和の炭化水素基である)

(k)

【化 10】



(式 (13) において、 A^4 は、式 (12) で示した基と同じである)

(l)

$$-B-D \cdots \cdots (14)$$

(式 (14) において、B および D は、各々式 (8) および式 (11) で示した基と同じである)

【請求項 6】前記の式 (2) で表される化合物が、N-トリアルキルシリルイミダゾール、トリス (トリアルキルシリル) ホスフェート、4-トリアルキルシリルメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、トリアルキルクロシラン、トリフルオロアルキルトリアルキルシラン、アリルトリアルキルシラン、ジアリルジアルキルシラン、トリアリルアルキルシラン、アセチルトリアルキルシラン、アルキル-N-トリアルキルシリルカーバメ

4

ート、アルキル-N、N-ビストリアルキルシリルカーバメート、アルキルトリアルキルシリルカーボネート、および 3-トリアルキルシリル-2-オキソゾリジノンとからなる群から選ばれるいずれかの化合物であることを特徴とする請求項 5 に記載のコンデンサ用非水電解液。

【請求項 7】前記の式 (2) で表される化合物が、N-トリメチルシリルイミダゾール、トリス (トリメチルシリル) ホスフェート、アリルトリメチルシラン、4-トリメチルシリルメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、メチル-N-トリメチルシリルカーバメート、メチル-N、N-ビストリメチルシリルカーバメート、メチルトリメチルシリルカーボネート、および 3-トリメチルシリル-2-オキソゾリジノンとからなる群から選ばれるいずれかの化合物であることを特徴とする請求項 5 に記載のコンデンサ用非水電解液。

【請求項 8】前記の電解質溶媒が、式 (2) で表される化合物と、環状炭酸エステルおよび/またはトリ酸エステルとの混合溶媒であることを特徴とする請求項 1~7 のいずれかに記載のコンデンサ用非水電解液。

【請求項 9】前記の電解質溶媒が、式 (2) で表される化合物を 0.01~50 重量%含有していることを特徴とする請求項 1~8 のいずれかに記載のコンデンサ用非水電解液。

【請求項 10】前記のコンデンサが、電気二重層コンデンサであることを特徴とする請求項 1~9 のいずれかに記載のコンデンサ用非水電解液。

【請求項 11】請求項 1~9 のいずれかに記載のコンデンサ用非水電解液を含むことを特徴とするコンデンサ。

【請求項 12】請求項 1~9 のいずれかに記載のコンデンサ用非水電解液を含むことを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項 13】コンデンサの電極が、請求項 1~9 のいずれかに記載の電解質溶媒で前処理されていることを特徴とするコンデンサ用電極。

【請求項 14】コンデンサを構成する少なくとも一方の電極が、請求項 13 に記載のコンデンサ用電極であることを特徴とするコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、S i 化合物を含むコンデンサ用非水電解液、電極およびそれを用いたコンデンサに関し、さらに詳しくは、エネルギー密度が高く、耐電圧および充放電サイクル特性に優れたコンデンサ用非水電解液、コンデンサ用電極およびそれを用いたコンデンサに関する。この非水電解液は、特に電気二重層コンデンサ用に好適である。

【0002】

【従来の技術】電気二重層コンデンサは、電池とコンデンサとの中間容量を持つ小電力の直流電源であって、I

50

5

Cやメモリのバックアップ電源、二次電池の補助や代替用として広く使用されている。近年、カメラ一体型VTR、携帯電話、ラップトップコンピュータ等の新しく出現してきたポータブル電子機器への電気二重層コンデンサを利用することが考えられ、そのために電気二重層コンデンサの高エネルギー密度化が要求されている。

【0003】この電気二重層コンデンサは、蓄電池のように化学変化を電気エネルギーに変換するものではなく、電極と電解液との界面に生じる電気二重層の大きな容量を利用し、この二重層の電荷を電池の充放電と同じように出し入れすることで電源として使用するものである。

【0004】このような電気二重層コンデンサは、2枚の電極とセパレータと通常耐食性の電解液とで構成されている。すなわち、活性炭のような表面積の大きな材料とフッ素樹脂などの結着剤とから成形した2枚の電極が、多孔性セパレータを介して対向するように配置され、この電極と多孔性セパレータとの間、および多孔性セパレータ内を電解液で満たした構造になっている。

【0005】その電解液としては、水溶液系電解液と有機溶媒系電解液（非水電解液）とが用いられているが、水溶液系電解液は、耐電圧が約1.2Vと低く、高エネルギー密度を要求する電気二重層コンデンサには適していない。これに対し、有機溶媒系電解液（非水電解液）は、水溶液系電解液に比べ、耐電圧が高いので、高エネルギー密度のコンデンサを製造し得る可能性がある。

【0006】従来、非水電解液としては、一般に高誘電率である環状炭酸エステルなどの非水溶媒に4フッ化ほう酸化合物、4エチルアンモニウム化合物などの電解質を混合溶解して製造されてきた。しかし、環状炭酸エステル溶媒は、高温で脱炭酸分解反応が起こり、それに伴って多量のガスが発生することから、コンデンサの寿命を短縮すると言われている。また、その電解液は、耐電圧が必ずしも十分とは云えず、一層の充放電サイクル特性の改良が求められている。

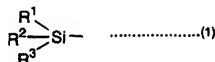
【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、電解質溶媒からのガス発生が少なく、耐電圧および充放電サイクル特性に優れ、かつ安全性にも優れたコンデンサ用非水電解液、それを用いたコンデンサ用電極、およびそのを用いたコンデンサの提供を目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、電解質および式(1)で表されるSi含有基を有する化合物を含む電解質溶媒とからなるコンデンサ用非水電解液、特に電気二重層コンデンサ用非水電解液に関する。

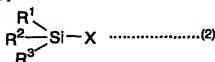
【化1.1】



【0009】ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6の炭化水素基、および炭素数1～6のオキシ炭化水素基からなる群から選ばれる1価の基であって、その炭化水素基またはオキシ炭化水素基の炭化水素部は鎖状であっても環状であってもよく、また炭化水素部は飽和であっても不飽和であってもよく、さらにその炭化水素部の水素原子の一部がハロゲン原子で置換されていてもよい。また R^1 、 R^2 および R^3 は互いに同一であっても異なってもよい。

【0010】前記の式(1)で表されるSi含有基を有する化合物は、式(2)で表される化合物が好ましい。

【化1.2】



ここでXは、後述するように、オキサゾリジノン基、イミダゾール基、ホスフェート基、フェニル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、不飽和アルキル基、カーバメート基、カーボネート基等々からなる群から選ばれるいずれかの基である。

【0011】それ等の化合物の中でも、特にN-トリアルキルシリルイミダゾール、トリス（トリアルキルシリル）ホスフェート、4-トリアルキルシリルメチル-1,3-ジオキサソラン-2-オン、トリアルキルクロロシラン、トリフルオロアルキルトリアルキルシラン、アリルトリアルキルシラン、ジアルキルジアルキルシラン、トリアルキルアルキルシラン、アセチルトリアルキルシラン、アルキル-N-トリアルキルシリルカーバメート、アルキル-N, N-ビストリアルキルシリルカーバメート、アルキルトリアルキルシリルカーボネート、および3-トリアルキルシリル-2-オキサゾリジノンが電解質溶媒として好ましい。

【0012】また、そのSi含有基を含む化合物は、他の溶媒、例えば環状炭酸エステルやリン酸エステルとの混合溶媒の形で使われることが好ましく、混合溶媒中に0.01～50重量%を占めるよう添加されることが望ましい。

【0013】また本発明は、前記の非水電解液を含むコンデンサに関し、特に電気二重層コンデンサに関するものである。さらに本発明は、電極が前記の非水電解液で前処理されているコンデンサ用電極、およびそのような電極を組み込んだコンデンサに関する。

【0014】

【発明の具体的な説明】次に本発明に係る非水電解液、電極およびそれを用いたコンデンサの各構成について具

ン、4-トリメチルシリル-5-ビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-トリメチルシリルメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン等が挙げられる。

【0028】(e) フェニル化合物(1)

【化19】

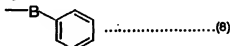


式(7)において、ベンゼン環を構成する炭素原子に結合する水素原子の一部が炭素数1~4の飽和または不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子または前記の式(1)で表されるS i 含有基で置換されていてもよい。

【0029】この基を有する化合物の具体例として、フェニルトリメチルシラン、フェニルトリエチルシラン、フェニルトリメチルシラン等が挙げられる。

【0030】(f) フェニル化合物(2)

【化20】



式(8)において、Bは、-NH-、-N(CH₃)-、-CH₂-、-CO-、-S-、-SO₂-からなる群から選ばれる2価のいずれかの基であって、またベンゼン環を構成する炭素原子に結合する水素原子の一部が炭素数1~4の飽和または不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子または前記の式(1)で表されるS i 含有基で置換されていてもよい。

【0031】この基を有する化合物の具体例として、フェニルチオトリメチルシラン、フェニルチオトリエチルシラン等が挙げられる。

【0032】(g) エーテル化合物(1)

-O-A'.....(9)

式(9)において、A'は、炭素数1~6の1価の飽和または不飽和の炭化水素基または前記の式(1)で表されるS i 含有基であって、前記の炭化水素基は鎖状であっても環状であってもよい。

【0033】この基を有する化合物の具体例として、メトキシトリメチルシラン、ヘキサメチルジシロキサン、ペンタメチルジシロキサン等が挙げられる。

【0034】(h) エーテル化合物(2)

-B-O-A'.....(10)

式(10)において、A'およびBは、各々式(8)および(9)で示した基と同じである。この基を有する化合物の具体例として、メトキシメチルトリメチルシラン等が挙げられる。

【0035】(i) シラン化合物

-D.....(11)

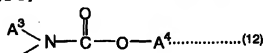
式(11)において、Dは、ハロゲン原子、水素原子、

炭素数1~6の飽和または不飽和の炭化水素基、アセチル基、および式(1)で表されるS i 含有基からなる群から選ばれるいずれかの基である。また炭化水素基は、鎖状でも環状でもよく、その水素原子の一部がハロゲン原子またはアルコキシ基で置換されていてもよい。

【0036】この基を有する化合物の具体例として、トリメチルクロロシラン、ブチルジフェニルクロロシラン、トリフルオロメチルトリメチルシラン、メセチルトリメチルシラン、3-トリメチルシリルシクロペンテン、アリルトリメチルシラン、ビニルトリメチルシラン等が挙げられる。

【0037】(j) カーバメート化合物

【化21】

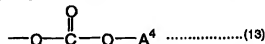


式(12)において、A'は、式(9)で示した基と同じであり、A'は、炭素数1~6の飽和または不飽和の炭化水素基である。

【0038】この基を有する化合物の具体例として、メチル-N-トリメチルシリルカーバメート、メチル-N, N-ビストリメチルシリルカーバメート、エチル-N-トリメチルシリルカーバメート、メチル-N-トリエチルシリルカーバメート、ビニル-N-トリメチルシリルカーバメート等が挙げられる。

【0039】(k) 鎖状カーボネート化合物

【化22】



式(13)において、A'は、式(12)で示した基と同じである。

【0040】この基を有する化合物の具体例として、メチルトリメチルシリルカーボネート、アリルトリメチルシリルカーボネート、エチルトリメチルシリルカーボネート等が挙げられる。

【0041】(1) その他化合物

-B-D.....(14)

式(14)において、BおよびDは、各々式(8)および式(11)で示した基と同じである。この基を有する化合物の具体例として、ヘキサメチルジシラザン等が挙げられる。

【0042】本発明では、前記のS i 含有基を有する化合物の中でも、(b)、(c)、(d)、(i)、

(j)、および(k)の化合物が好ましい。それらの中でも特に、N-トリアルキルシリルイミダゾール、トリス(トリアルキルシリル)ホスフェート、4-トリアルキルシリルメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、トリアルキルクロロシラン、トリフルオロアルキルトリ

11
アルキルシラン、アリルトリアルキルシラン、ジアリルジアルキルシラン、トリアリルアルキルシラン、アセチルトリアルキルシラン、アルキル-N-トリアルキルシリルカーバメート、アルキル-N、N-ビストリアルキルシリルカーバメート、およびアルキルトリアルキルシリルカーボネートからなる群から選ばれるいずれかの化合物が好ましい。

【0043】それらの中でもより好ましい具体例として、N-トリメチルシリルイミダゾール、トリス（トリメチルシリル）ホスフェート、アリルトリメチルシラン、4-トリメチルシリルメチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン、メチル-N-トリメチルシリルカーバメート、メチル-N、N-ビストリメチルシリルカーバメート、およびメチルトリメチルシリルカーボネートを挙げることができる。また本発明では、3-トリメチルシリル-2-オキサゾリジノン等の3-トリアルキルシリル-2-オキサゾリジノンも好ましく使用できる。なお、S i化合物は、1種を単独で使用しても、あるいは2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0044】このような式(2)で表されるS i化合物は、化学的に安定で、耐酸性に優れ、空气中に放置しても酸化されにくく、通常の保存状態で水と反応したり、金属リチウムのような反応性の高い物質と反応する可能性も小さい。さらに、このようなS i化合物は、物理的にも安定で、熱分解されにくく、難燃性が高まり、電気化学的な酸化、還元を受けにくいという特性を有している。一方、これらS i化合物は、引火点が比較的に高いので、火災に対する安全性も優れている。

【0045】電解質溶媒

本発明では、電解質溶媒として、前記のS i化合物が単独で、あるいはS i化合物と他の溶媒とを組み合わせた混合溶媒の形で用いられる。混合溶媒として使用する場合に、式(2)で表されるS i化合物が、溶媒中に0.01~50重量%、好ましくは0.1~30重量%混合されることが望ましい。この範囲内であると、電気化学的にも物理的にも安定な電解質溶媒が形成され、難燃性が向上した溶媒になるので好ましい。

【0046】混合溶媒に使用できる他の溶媒としては、次に例示する環状炭酸エステル類、鎖状炭酸エステル類、環状エステル類、鎖状エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、リン酸エステル類、含イオウ化合物等の中から任意に選択して使用することができる。

【0047】(1) 環状炭酸エステル類：エチレンカーボネート（1, 3-ジオキサソラン-2-オン）、プロピレンカーボネート（4-メチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン）、ブチレンカーボネート（4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン）、ピニレンカーボネートなど。

【0048】また、モノフルオロメチルエチレンカーボネート、ジフルオロメチルエチレンカーボネート、トリ

フルオロメチルエチレンカーボネートなどのハロゲン原子置換アルキル基を有する環状炭酸エステルであってもよい。

【0049】(2) 鎖状炭酸エステル類：ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネートなど。

【0050】(3) 環状エステル類：γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、3-メチル-γ-ブチロラクトン、2-メチル-γ-ブチロラクトンなど。

【0051】(4) 鎖状エステル類：蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、吉草酸メチルなど。

【0052】(5) 環状エーテル類：1, 4-ジオキサソラン、1, 3-ジオキサソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1, 3-ジオキサソラン、2-メチル-1, 3-ジオキサソランなど。

【0053】(6) 鎖状エーテル類：1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジプロピルエーテルなど。

【0054】(7) リン酸エステル類：リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリアリルなど。

(8) 含イオウ化合物類：スルホランなど。

【0055】これらの溶媒の中では、環状炭酸エステルおよび/またはリン酸エステルの使用が、充放電サイクルおよび難燃性を一層向上させる上で好ましい。また、これらの溶媒は、1種または2種以上を混合して使用することができる。

【0056】電解質

本発明に係る非水電解液中に含まれる電解質としては、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、その他を使用することができる。それらは、単独で使用することもできるし、また2種類以上を組み合わせ使用することもできる。具体的には、次の化合物を例示することができる。

【0057】(1) アンモニウム塩：4フッ化ほう酸4ブチルアンモニウム $((C_4H_9), NBF_4)$ 、4フッ化ほう酸4エチルアンモニウム $((C_2H_5), NBF_4)$ 、4フッ化ほう酸3エチル1メチルアンモニウム $((C_2H_5), (CH_3), NBF_4)$ 、6フッ化リン酸4ブチルアンモニウム $((C_4H_9), NPF_6)$ 、6フッ化リン酸4エチルアンモニウム $((C_2H_5), NPF_6)$ 、6フッ化リン酸3エチル1メチルアンモニウム $((C_2H_5), (CH_3), NPF_6)$ など。

【0058】(2) ホスホニウム塩：4フッ化ほう酸4ブチルホスホニウム $((C_4H_9), PBF_4)$ 、4フッ化ほう酸4エチルホスホニウム $((C_2H_5), PBF_4)$ 、6フッ化リン酸4ブチルホスホニウム $((C_4H_9), PPF_6)$ 、6フッ化リン酸4エチルホスホニウム $((C_2H_5), PPF_6)$ など。

【0059】これらの化合物の中でも、 $(C_6H_5)_3NB$
 F_4 、 $(C_6H_5)_3NB$
 F_4 、 $(C_6H_5)_3NB$
 F_4 、 $(C_6H_5)_3NB$
 F_4 の使用が好ましい。電解質は、電解液中に通常0.1~3
 (モル/リットル)、好ましくは、0.3~1.5 (モル
 /リットル)の濃度で含まれていることが望ましい。

本発明に係わる非水電解液は、アルミ電解コンデンサを含むコンデンサ一般に使用でき、特に電気二重層コンデンサに好適に使用できる。

【0062】電極は、活性炭のような表面積の大きな材料とフッ素樹脂などの結着剤から形成される。その電極材料として好ましく用いられる活性炭は、フェノール系、ビチ系、ポリアクリロニトリル系、ヤシガラ系、コークスなどの繊維状または粉末状のものが一般に用いられ、通常、比表面積が1000 (m²/g) 以上のものが好ましい。また、その活性炭は、水蒸気賦活処理法やアルカリ賦活処理法などの方法によって賦活処理がなされてから使用される。

【0064】ここで、電極は、前述した非水電解液で前処理してから使用することもできる。前処理方法としては、電極に非水電解液を噴霧したり、電極を非水電解液に浸漬する等の方法で行うことができる。このような前処理を施すことによって、電極は非水電解液とのなじみが増し、電極表面が安定化するためコンデンサ容量を高めることができる。なお、前処理された電極は、陽極側または陰極側の少なくとも一方に使用することが望ましく、電気二重層コンデンサのみならずコンデンサー一般に使用することができる。

【0066】本発明の非水電解液は、集電体金属の表面処理にも用いることができ、それによって集電体の腐食

【0067】電気二重層コンデンサは、捲回型、特公平3-51284号公報などに記載のコイン型、特開平8-78291号公報などに記載の積層型など、種々の構造のものが知られており、本発明に係わる非水電解液はいずれの構造体にも同様の効果をもたらすことができる。

【0069】

【0070】まず、実施例および比較例で使用した巻回形電気二重層コンデンサ素子の作製について説明する。図1は、巻回形電気二重層コンデンサ素子の構成を示す斜視図であり、図2は、その素子を封口部材と共に金属ケースへ挿入する状態を示す斜視図である。

【0072】コンデンサ素子1には各実施例で調製した電解液を含浸させ、図2に示したように、その後そのコンデンサ素子1をアルミニウム製有底円筒状ケーブ8の中に収納した。一方、陽極側の分極性電極3には陰極側リード線2を、また陰極側の分極性電極5には陰極側リード線4をそれぞれ接続し、各リード線はゴム製の封口部材7を通して引き出した。その封口部材7を、円筒状ケース8の開口部に取り付け、その開口部に機械的加工とカール加工とを施して、開口部を封口部材7によって密封し、巻回形電気二重層コンデンサ9を得た。このコンデンサは、径18 mm、高さ40 mmの大きさであった。

【0073】（実施例1）プロピレンカーボネートとN-トリメチルシリルイミダゾールとを、重量比で95：

50

5の割合で混合した混合溶媒に、4フッ化ほう酸4エチルアンモニウム ($(C_2H_5)_4NBF_4$) 2.71 g (0.0125モル) を溶解し、電解質濃度0.5 (mol/l) の電解液を25 ml 調製した。得られた電解液について漏れ電流量を測定し、その結果を表1に記した。

【0074】ここで、漏れ電流量は次の方法で測定した。作用極および対極に活性炭電極を使用し、参照極に Ag/Ag^+ 電極を使用した3極式耐電圧測定セルに前記の電解液を入れ、ポテンショガルバノスタットで2.0Vの電位をかけ、流れる電流量が一定になったときの電流量を漏れ電流量として測定した。

【0075】次に、この電解液を先に説明したコンデンサの作製時に使用して、定格2.3V 50Fの電気二重層コンデンサを作成した。その後、70℃の環境下において2.5Vを印加し、その時に発生したガスによる円筒型ケースの変形を製品外観変形量として経時測定した。この高温負荷試験の開始から500時間経過後の変形量を表1に併せて記した。

【0076】(実施例2) 実施例1において、プロピレンカーボネートの代わりにリン酸トリメチルを用いた以外は実施例1と同様に行い、電解液の漏れ電流量および高温負荷試験における製品外観変形量を測定し、その結果を表1に併せて記した。

【0077】(実施例3) 実施例1において、N-トリメチルシリルイミダゾールの代わりに3-トリメチルシリル-2-オキサゾリジノンを用いた以外は実施例1と同様に行い、電解液の漏れ電流量および高温負荷試験における製品外観変形量を測定し、その結果を表1に併せて記した。

【0078】(実施例4) 実施例1において、N-トリメチルシリルイミダゾールの代わりにトリス(トリメチルシリル)ホスフェートを用いた以外は実施例1と同様に行い、電解液の漏れ電流量および高温負荷試験における製品外観変形量を測定し、その結果を表1に併せて記した。

【0079】(実施例5) 実施例4において、プロピレンカーボネートの代わりにリン酸トリメチルを用いた以外は実施例4と同様に操作し、電解液の漏れ電流量および高温負荷試験における製品外観変形量を測定し、その結果を表1に併せて記した。

【0080】(実施例6) 実施例5において、リン酸トリメチルとトリス(トリメチルシリル)ホスフェートとを、重量比99:1の割合で混合した混合溶媒を用いた以外は実施例5と同様の操作を行った。電解液の漏れ電流量および高温負荷試験における製品外観変形量を測定し、その結果を表1に併せて記した。

【0081】(実施例7) 実施例2において、N-トリメチルシリルイミダゾールの代わりにトリメチルクロシランを用いた以外は実施例2と同様に操作した。電解液の漏れ電流量および高温負荷試験における製品外観変形量を測定し、その結果を表1に併せて記した。

【0082】(実施例8) 実施例1において、N-トリメチルシリルイミダゾールの代わりにアリルトリメチルシランを用いた以外は実施例2と同様に操作した。電解液の漏れ電流量および高温負荷試験における製品外観変形量を測定し、その結果を表1に併せて記した。

【0083】(実施例9) 実施例1において、N-トリメチルシリルイミダゾールの代わりにメチル-N-トリメチルシリルカーバメートを用いた以外は実施例2と同様に操作した。電解液の漏れ電流量および高温負荷試験における製品外観変形量を測定し、その結果を表1に併せて記した。

【0084】(比較例1) 実施例1において、プロピレンカーボネートとN-トリメチルシリルイミダゾールの混合溶媒の代わりに、プロピレンカーボネートのみを用いた以外は実施例1と同様に操作して電解液を調製した。得られた電解液の漏れ電流量を測定し、その結果を表1に併せて記した。

【0085】

【表1】

	電解質溶媒の種類 (重量比)	漏れ電流量 (μ A)	製品変形量 (mm)
実施例 1	プロピレンカーボネート：N-トリメチルシリルミダゾール=95：5	180	1.5
実施例 2	リン酸トリメチル：N-トリメチルシリルミダゾール=95：5	270	1.7
実施例 3	プロピレンカーボネート：3-トリメチルシリル-2-オキサゾリジノン=95：5	270	1.6
実施例 4	プロピレンカーボネート：トリス（トリメチルシリル）ホスフェート=95：5	90	1.4
実施例 5	リン酸トリメチル：トリス（トリメチルシリル）ホスフェート=95：5	140	1.5
実施例 6	リン酸トリメチル：トリス（トリメチルシリル）ホスフェート=99：1	250	1.6
実施例 7	リン酸トリメチル：トリメチルクロシラン=95：5	150	1.8
実施例 8	プロピレンカーボネート：アリルトリメチルシラン=95：5	80	1.2
実施例 9	プロピレンカーボネート：メチル-N-トリメチルシリルカーバメート=95：5	130	1.5
比較例 1	プロピレンカーボネート =100	280	2.1

【0086】表1より、実施例1～9の電解液は比較例1の電解液に比べ漏れ電流量が少ないことから耐電圧に優れており、また高温負荷試験における製品変形量も小さいことがわかった。

【0087】

【発明の効果】本発明に係る非水電解液は、Si化合物を含む電解質溶媒を使用しているために、コンデンサ用電解液として利用した場合、高温でのガス発生が少なく、耐電圧が高く、充放電サイクル特性に優れた電解液になる。また、その電解質溶媒は、引火点が高く、火災に対する安全性も優れている。

【0088】このような非水電解液を用いたコンデンサは、耐電圧が高く、充放電サイクル特性に優れ、かつエネルギー密度が高いコンデンサを得ることができる。またこのコンデンサは、長寿命で、また火災に対する安全性に優れており、これらのことから特に電気二重層コンデンサに好適である。

【0089】さらに、電極をこのような非水電解液で予め処理しておくこともでき、このような処理を施してお

くと電極表面が安定化するためにコンデンサ容量を高めることができ、高性能のコンデンサを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

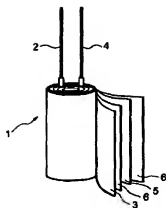
【図1】 実施例で用いた巻回形電気二重層コンデンサ素子の構成を示す斜視図である。

【図2】 実施例で用いた巻回形電気二重層コンデンサ素子を封口部材と共に金属ケースへ挿入する状態を示す斜視図である。

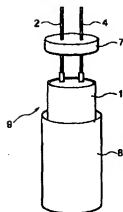
【符号の説明】

- 1 コンデンサ素子
- 2 陽極側リード線
- 3 陽極側の分極性電極
- 4 陰極側リード線
- 5 陰極側の分極性電極
- 6 セパレータ
- 7 封口部材
- 8 有底円筒形ケース
- 9 巻回形電気二重層コンデンサ

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 高向 芳典

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

Fターム(参考) 5H029 A105 A112 AM02 AM03 AM04

AM05 AM06 AM07 DJ06 DJ09

DJ16 EJ04 EJ11 HJ02